

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214321

(43) 公開日 平成11年(1999) 8 月 6 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/265

H 0 1 L 21/265

Z

C 3 0 B 29/04

C 3 0 B 29/04

V

31/22

31/22

33/04

33/04

G 2 1 G 1/12

G 2 1 G 1/12

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-14263

(22) 出願日

平成10年(1998) 1 月27 日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72) 発明者 筒井 康充

兵庫県赤穂郡上郡町金出地1431-12 住友

電気工業株式会社播磨研究所内

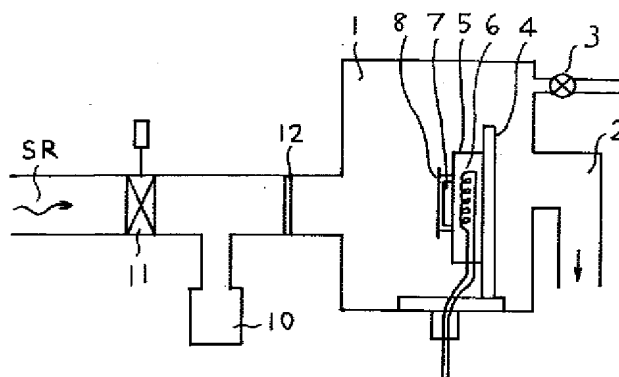
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド材料の改質方法と、その方法により改質されたダイヤモンド材料を用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 光照射によってダイヤモンド材料の半導体特性を改善し、優れた特性を有する半導体装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明によるダイヤモンド材料の改質方法では、所定の不純物原子を含むダイヤモンド材料を準備し、そのダイヤモンド材料中に含まれる炭素原子と不純物原子の少なくとも一方の内殻電子を励起し得る高エネルギー光を照射し、これによって、ダイヤモンド材料の半導体特性を改善することを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定の不純物原子を含むダイヤモンド材料を準備し、前記ダイヤモンド材料に含まれる炭素原子と前記不純物原子の少なくとも一方の内殻電子を励起し得る高エネルギー光を照射し、それによって、前記ダイヤモンド材料の半導体特性を改善することを特徴とするダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 2】 前記ダイヤモンド材料に照射される前記高エネルギー光は 0. 1～1 0 k e V の範囲内の光子エネルギーを有することを特徴とする請求項 1 に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 3】 前記高エネルギー光として、シンクロトロン放射光、管球 X 線またはプラズマ X 線が用いられることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 4】 前記不純物はイオン注入法によって前記ダイヤモンド材料に添加されることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかの項に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 5】 前記所定の不純物原子として窒素、リン、ヒ素、ホウ素、リチウム、または硫黄を含み、その不純物原子濃度は  $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{21}$  個/cm<sup>3</sup> の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかの項に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 6】 適切な光源またはフィルタを用いて所定の光子エネルギー範囲の光を選択して照射することによって、炭素原子と前記不純物原子の少なくとも一方を選択的に効率よく励起することを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかの項に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 7】 前記高エネルギー光は所定の遮光パターンを有するマスクを通して前記ダイヤモンド材料に照射され、これによって前記ダイヤモンド材料内で改質されるべき平面的領域が制御されることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかの項に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 8】 前記マスクは支持膜上に形成された金属膜のパターンを含み、前記高エネルギー光は前記支持膜を透過するが前記金属膜パターンには吸収されることを特徴とする請求項 7 に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 9】 前記ダイヤモンド材料内で改質されるべき領域の深さ方向の範囲が、前記高エネルギー光の光子エネルギーレベルを適切に選択することによって制御されることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかの項に記載のダイヤモンド材料の改質方法。

【請求項 1 0】 請求項 1 から 9 のいずれかの項に記載の方法によって改質されたダイヤモンド材料を用いて製造された半導体装置。

【請求項 1 1】 前記改質されたダイヤモンド材料は前

10 記高エネルギー光照射によって抵抗率が低下させられた n 型ダイヤモンド半導体であることを特徴とする請求項 1 0 に記載の半導体装置。

【請求項 1 2】 前記半導体装置はダイオードであり、前記高エネルギー光照射によって抵抗率が低下させられた前記 n 型ダイヤモンド半導体を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

10 【発明の属する技術分野】本発明はダイヤモンド材料を半導体材料として利用する技術に関し、特に、ダイヤモンド材料における半導体特性の改質と、その改質されたダイヤモンド材料を用いた半導体装置に関するものである。

【0 0 0 2】なお、本願明細書において、「ダイヤモンド材料」の用語は、バルク状ダイヤモンドのみならず膜状ダイヤモンドをも含み、また、ダイヤモンド状炭素膜をも含むものとする。さらに、「光」の用語も、可視光のみを意味するものではなく、X 線などをも含む広い概念として用いられている。

【0 0 0 3】

20 【従来の技術】ダイヤモンドはシリコンに比べてはるかに大きなエネルギーバンドギャップを有し、高い熱伝導率や優れた耐食性などを有することから、特徴ある半導体材料としての応用が期待されている。しかし、ダイヤモンドを半導体材料として用いる場合には、たとえば導電率が高く電氣的特性の良好な n 型半導体を得ることが困難であるなどのいくつかの問題が存在している。

【0 0 0 4】また、n 型や p 型半導体を得るためによく用いられるイオン注入法では、不純物イオンがダイヤモンド中に物理的に打ち込まれることによってイオンの通過領域に大きな結晶構造の乱れを生じるため、良好な半導体特性を得るには不純物原子周辺の結晶性を修復する必要がある。シリコンなどの半導体材料ではこの結晶性改善を、通常、熱アニールによって行なうが、ダイヤモンドは常圧で準安定相であり、熱アニールでは安定相であるグラファイト状の構造に変化するため、特性改善は困難であった。

40 【0 0 0 5】特開平 3－7 6 1 6 9（特開平 3－7 6 1 6 8 も同様）は、ダイヤモンドの半導体特性を改善すべく、不純物を添加したダイヤモンドにレーザ光を照射して非平衡アニールすることを試みている。すなわち、1 0 0～3 0 0 n m の波長（4. 1～1 2. 4 e V の光子エネルギーに対応）を有する光に照射された原子または欠陥がロングレンジ（1 μ m 以上）に移動して再結晶化するのではなく、ショートレンジ（0. 1 μ m 以下）のミクロな移動をおこし、または原子は無移動で電子結合のみが s p<sup>2</sup> 型から s p<sup>3</sup> 型に変化するか、あるいは不純物と炭素とが十分に結合するようにして、ダイヤモンドを改質することを試みている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような特開平 3 - 7 6 1 6 9 による方法ではダイヤモンドの改質効果が十分ではなく、たとえば実用可能な特性を有する n 型ダイヤモンド半導体を得ることができない。その理由としては、次のようなことが考えられる。

【0007】すなわち、100～300 nm の波長を有するレーザ光はダイヤモンドの価電子を伝導帯以上に励起するものであるが、価電子励起のみでは特性改善に必要と考えられる原子移動や原子サイズオーダーの局所的構造変化が起りにくく、むしろこの価電子励起後の緩和過程で生じる温度上昇の効果が大きいと考えられる。しかし、前述のようにダイヤモンドは常圧では準安定相であり、温度上昇が支配的な反応系では安定相であるグラファイトに近い構造に変化する可能性が高く、ダイヤモンドの半導体特性の改善を得ることが困難であると考えられる。また、価電子を効果的に励起し得る波長（約 100～250 nm）の光はダイヤモンドに吸収されやすく、ダイヤモンドの極めて表面に近い層にしか影響を及ぼすことができない。

【0008】上述のような従来の技術の課題に鑑み、本発明は、ダイヤモンド材料の半導体特性を改善するように改質し、そのような改質されたダイヤモンドを用いた半導体装置を提供することを目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によるダイヤモンド材料の改質方法では、所定の不純物原子を含むダイヤモンド材料を準備し、そのダイヤモンド材料に含まれる炭素原子と不純物原子の少なくとも一方の内殻電子を励起し得る高エネルギー光を照射し、それによって、ダイヤモンド材料の半導体特性を改善することを特徴としている。

【0010】すなわち、ダイヤモンド材料中の原子における内殻電子を高エネルギー光で励起することによって、その光を吸収した原子の状態およびその周辺の構造を非熱平衡的に変化させることができ、効率的かつ確実にダイヤモンド材料の半導体特性を改善するように改質することができる。

【0011】ダイヤモンド材料中の内殻電子を励起するための高エネルギー光として、0. 1～10 keV の範囲内の光子エネルギーを有する光が好ましく用いられ得る。

【0012】このような高エネルギー光は、シンクロトロン放射光、管球 X 線またはプラズマ X 線から得ることができる。

【0013】ダイヤモンド材料に含まれる不純物は、イオン注入法によって制御性よくドーパされ得る。

【0014】不純物原子としては、窒素、リン、ヒ素、ホウ素、リチウム、または硫黄を含むことができ、不純物原子濃度は  $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{21}$  個 /  $\text{cm}^3$  の範囲内で適宜に選択し得る。

【0015】適切な光源またはフィルタを用いて所定の光子エネルギー範囲の光を選択して照射することによって、炭素原子と不純物原子の少なくとも一方を選択的に効率よく励起することができる。

【0016】高エネルギー光は所定の遮光パターンを有するマスクを通して前記ダイヤモンド材料に照射することができ、これによってダイヤモンド材料内で改質されるべき平面的領域が制御され得る。

【0017】そのようなマスクとしては、支持膜上に形成された金属膜のパターンを含み、高エネルギー光は支持膜を透過するが金属膜パターンには吸収されるようなマスクを用いることができる。

【0018】以上のような方法によって改質されたダイヤモンド材料を用いて半導体装置を得ることができる。

【0019】改質された n 型ダイヤモンド半導体は低抵抗率を有することができ、これを用いて良好な特性を有するダイオードを得ることができる。

## 【0020】

【発明の実施の形態】熱により固体内の原子配列を変化させるプロセスは主として系の基底状態における平衡プロセスであり、ダイヤモンドのように常圧下で準安定な構造を平衡プロセスで制御して半導体特性を改善することは原理的に困難である。そこで、前述の先行技術の例におけるように、固体内の電子励起によって非平衡の反応を利用しようとして、主として紫外光を照射して電子を励起する方法が試みられている。

【0021】しかし、先行技術において用いられる光（紫外光）の光子エネルギーは固体内の電子状態の禁制帯幅程度であるので、励起される電子は吸収される光子 1 個に対して価電子 1 個であり、電子励起の効率が悪い。

【0022】また、電子励起による原子移動は励起された電子、正孔、励起子（伝導帯に励起された電子と正孔との対）などが格子と強く相互作用することによって起こるが、このためには、電子励起が固体内で局在することが必要である。しかし、価電子励起では励起された電子などが固体内全体に速やかに広がる場合が多く、特に、ダイヤモンドのように共有結合性で原子間結合力の強い結晶では、原子を動かすような局在した強い励起状態を作りだすことが困難である。

【0023】他方、本発明のように内殻電子を励起する方法では、高エネルギーを有する 1 個の光子によって、オージェ効果などにより多くの価電子が励起された多価イオン状態を作りだすことができ、非常に大きな励起効果を得ることができる。しかも、内殻電子は原子に強く束縛された電子であり、この高エネルギー励起状態は光子を吸収した原子の周辺に局在する。その結果、本発明による内殻電子を励起する方法では、効率的に原子を非平衡的に大きく動かすことができる。

【0024】また、内殻電子のエネルギー準位は原子の種類によってほぼ決まっているので、照射する光の波長

(光子エネルギー)を適切に選択することにより、特定の種類の原子を選択的に励起することも可能である。したがって、ダイヤモンド中の炭素原子と不純物原子の少なくとも一方の内殻電子の励起に効果的な波長の照射光を選択して、炭素原子または不純物原子の状態やその周辺の構造を選択的に変化させることが可能であり、ダイヤモンド半導体中の不純物原子の活性化などを効果的に行なうことができる。

【0025】図1において、上述のような本発明によるダイヤモンドの改質方法に用いられ得る光照射装置の一例が、模式的な断面図で図解されている。この装置では、光照射室1は、ダクト2に接続された真空ポンプ

(図示せず)によって真空にされ得る。また、光照射室1は、必要ならばバルブ3を介して所望ガスを導入することによって、所望の圧力のガス雰囲気にすることもできる。

【0026】光照射室1内には、ヒータ6を含むサンプルホルダ5を備えた電動ステージ4が設けられている。サンプルホルダ5上にはサンプル7がセットされ、そのサンプル7の温度は温度センサ(図示せず)によって検知可能である。また、必要に応じて、サンプル7の光源側に所望のパターンを有するマスク8を配置することができる。

【0027】光照射室1は、光導入管9に接続されている。この光照射装置の例では広い波長領域から任意の選択された所望の波長領域で高強度の光を得ることができるシンクロトロン放射(SR)光が用いられるが、この代わりに管球X線やプラズマX線を用いることもできる。光導入管9も、真空ポンプ10によって真空にされ得る。光導入管9の左側は、たとえば電磁バルブのような真空バルブ11を介して、SR光発生装置(図示せず)に接続されている。光導入管9内にはまた、必要に応じて、所望の波長の光を選択するためのフィルタ12が配置され得る。

【0028】図1に示されているような光照射装置を用いた本発明によるダイヤモンドの改質方法の一例として、たとえばリンがイオン注入された人工合成ダイヤモンドの抵抗率を減少させることができる。なお、ダイヤモンドにドーパされる不純物原子としては、リンに限られず、窒素、ヒ素、ホウ素、リチウム、または硫黄なども用いられ得ることは言うまでもない。ダイヤモンドへの不純物のイオン注入は周知のイオン注入法によって行なうことができ、たとえば300~350keVの加速電圧と、たとえば $10^{16}/\text{cm}^2$ 程度のドーズレートが好ましく用いられ得る。また、注入される不純物原子濃度は、 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{21}$  個/ $\text{cm}^3$ の範囲内で適宜に設定し得る。

【0029】不純物原子がリンである場合には、それを選択的に励起するために、リン原子のK殻吸収端エネルギー(2.1keV)以上のエネルギーを有する光子の量が

相対的に多くなるように、たとえば約 $100\mu\text{m}$ の厚さを有するベリリウム膜のフィルタ12を用いることができる。図2は、このベリリウムフィルタの効果を表している。

【0030】図2のグラフにおいて、横軸は光子エネルギー(keV)を表わし、縦軸は光の強度(光子/ $\text{sec} \cdot \text{mm}^2$ )を表わしている。直線AとBは、それぞれベリリウムフィルタ12を通過する前と後のSR光の強度スペクトルを表わしている。このときのシンクロトロン蓄積電子エネルギーは600MeVであり、蓄積ビーム電流は100mAである。図2からわかるように、ベリリウムフィルタ12を通過後の光は、2.5~3.0keVの光子エネルギー付近に光強度のピークを有しており、選択的にリン原子を励起するために好ましく用いられ得る。

【0031】ダイヤモンドサンプルは、通常は $1 \times 10^{-6}$  Torr程度の真空中で光照射されるが、光照射に伴うサンプルの局所的な温度上昇を抑制するために、ヘリウム等の冷却用の不活性ガスをバルブ3を介して光照射室1内に導入してもよい。サンプルホルダ5は電動ステージ4に装着されているので、サンプルに対してSR光束を相対的に走査するようにサンプル7の位置を移動させることによって、SR光束の断面より広い面積を有するサンプル7の全領域をも改質することができる。

【0032】以上のようにして、ダイヤモンドに不純物として含まれるリンの内殻電子を光照射で励起して、そのダイヤモンドを改質することによって、抵抗率の低い良好なn型ダイヤモンド半導体を得られる。このようにして得られるn型ダイヤモンドにアルミニウム電極を形成すれば、良好な整流特性を有するショットキーダイオードを得ることができる。また、この改質されたn型ダイヤモンドとホウ素をドーパしてp型にされたダイヤモンドとで半導体接合を形成した後にTi電極を形成することによって、pn接合ダイオードを得ることもできる。

【0033】さらに、ダイヤモンド半導体材料の所望の領域のみを改質して集積型の半導体装置を形成する場合には、図1に示されているように、所定のパターンを有するマスク8を用いることができる。このようなマスク8として、たとえば、サンプル7の前面に $50\mu\text{m}$ 程度のギャップを隔ててX線マスクを配置することができる。

【0034】図3は、このようなX線マスクの一例を模式的な断面図で図解している。このX線マスク8は、たとえば、シリコンのフレーム8a上に低圧CVDで形成された厚さ約 $2\mu\text{m}$ の窒化シリコンの支持膜8bを含んでいる。この支持膜8b上には、たとえば、所望の遮光パターンを有する厚さ約 $3\mu\text{m}$ のタンゲステン膜8cがスパッタリング法で形成されている。ここで、支持膜8bとして窒化シリコン膜が好ましく用いられるのは、そ

10

20

30

40

50

れがX線に対して良好な透過性を有するとともに、優れた機械的強度を有するからである。また、パターン化された遮光層8cとしてタングステン膜が好ましく用いられるのは、それがX線に対して大きな遮蔽能力を有しているからである。

【0035】図3に示されているようなX線マスクは、フォトリソグラフィまたはX線リソグラフィによって高精度に形成することができる。また、図3に示されているようなX線マスクを介してダイヤモンド材料に照射されるX線自体が極めて短い波長を有しているので、ダイヤモンド材料内の極めて微細な領域の半導体特性を高精度に改質することができる。

【0036】なお、通常のシリコン半導体装置の製造においてもX線リソグラフィでレジストパターンを形成することが試みられているが、そのようなX線リソグラフィでは、本発明の場合に比べて低いエネルギーのX線が用いられるとともに、たとえば遮光パターンとしてのタングステン層も0.5  $\mu\text{m}$ の厚さのように薄いものが用いられる。

【0037】ところで、照射光の波長が短くなればなるほどダイヤモンド材料のより深い部分まで侵入するので、ダイヤモンド材料中の改質すべき領域の深さを照射光の波長を選択することによって制御することも可能である。

【0038】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、高エネルギー光を照射してダイヤモンド材料中の内殻電子を励起することにより、ダイヤモンド材料の半導体特性を改善\*

\*するように効率的に改質することができる。また、そのように改質されたダイヤモンド材料を用いて優れた特性を有する半導体装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるダイヤモンド材料の改質方法に用いられ得る光照射装置を示す模式的な断面図である。

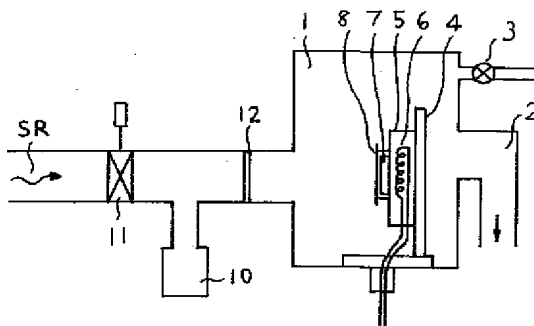
【図2】SR光をベリリウムフィルタに通過させた効果を示すグラフである。

【図3】本発明によるダイヤモンド材料の改質方法に用いられ得るX線マスクを示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

- 1 光照射室
- 2 ダクト
- 3 バルブ
- 4 電動ステージ
- 5 サンプルホルダ
- 6 ヒータ
- 7 サンプル
- 8 X線マスク
- 8a シリコンフレーム
- 8b 窒化珪素膜
- 8c パターン化されたタングステン膜
- 9 光導入管
- 10 真空ポンプ
- 11 真空バルブ
- 12 フィルタ
- SR シンクロトロン放射光

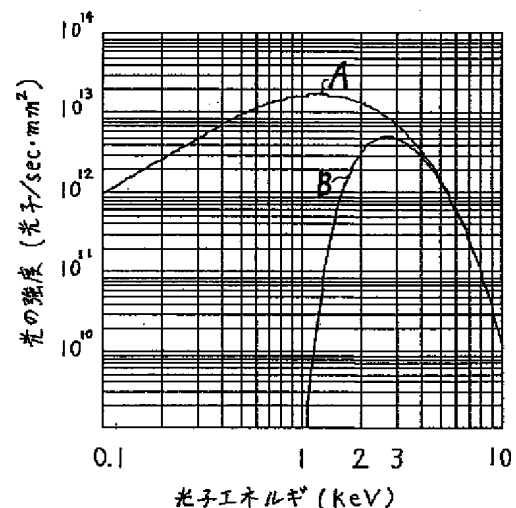
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 L 29/861

識別記号

F I  
H 0 1 L 21/265 6 0 2 Z  
29/91 F

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11214321  
PUBLICATION DATE : 06-08-99

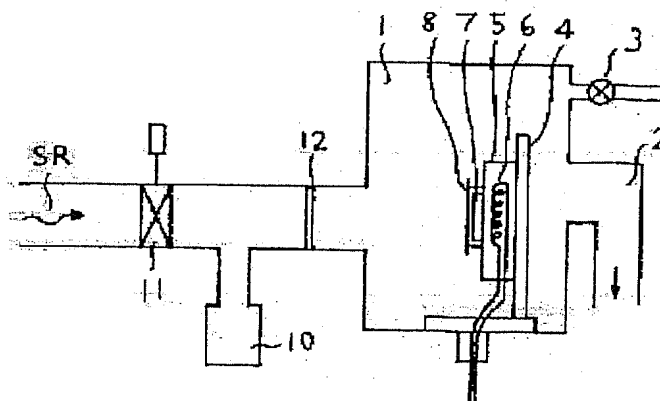
APPLICATION DATE : 27-01-98  
APPLICATION NUMBER : 10014263

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : TSUTSUI YASUMITSU;

INT.CL. : H01L 21/265 C30B 29/04 C30B 31/22  
C30B 33/04 G21G 1/12 H01L 29/861

TITLE : METHOD FOR MODIFYING DIAMOND  
MATERIAL AND SEMICONDUCTOR  
DEVICE USING DIAMOND MATERIAL  
MODIFIED BY THE METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the semiconductor characteristic of a diamond material, by irradiating the diamond material with a high-energy light and thus exciting core electrons in the diamond material.

SOLUTION: In a photoirradiation chamber 1 made vacuum by a vacuum pump connected to a duct 2, a motor-operated stage 4 having a sample holder 5 including a heater 6 is provided. A sample 1 of a diamond material is set on the sample holder 5. A mask 8 having a desired pattern is arranged on a light source side of the sample 7. Then, the sample 7 is irradiated with a high-energy light which excites core electrons of one of a carbon atom and a predetermined impurity atom contained in the sample 7 by a synchrotron radiation generating device, thus improving the semiconductor characteristic of the diamond material provided as the sample 7. Therefore, a good n-type diamond semiconductor of low resistivity can be provided.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO